

TITANIUM DIOXIDE POWDER FOR PHOTOCATALYST

W 1338-02

Patent number: JP11349328
Publication date: 1999-12-21
Inventor: MATSUMURA MICHIO; SAKAI HIDEKI
Applicant: MATSUMURA MICHIO;; TOHO TITANIUM CO LTD
Classification:
- **international:** C01G23/047; B01J35/02
- **european:**
Application number: JP19980157506 19980605
Priority number(s):

[Report a data error here](#)**Abstract of JP11349328**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide inexpensive titanium dioxide powder having excellent handleability, scarcely containing impurities and having a high photocatalyst activity.

SOLUTION: This titanium dioxide powder for photocatalyst has an average aggregate particle diameter of 0.1-10 μ m, an average primary particle diameter of 10-1,000 nm, a BET specific surface area of 0.5-50 m²/g and a rutile type ratio of 10-100%. It is preferable that Fe, Al, Si, Na and Cl are contained in amounts of ≤ 10 ppm, ≤ 10 ppm, ≤ 10 ppm, ≤ 10 ppm and ≤ 200 ppm, respectively, as impure components in the titanium dioxide powder.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349328

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 1 G 23/047

C 0 1 G 23/047

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-157506

(22) 出願日 平成10年(1998) 6 月 5 日

(71) 出願人 598074254

松村 道雄

兵庫県神戸市東灘区御影山手六丁目7番6号

(71) 出願人 390007227

東邦チタニウム株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号

(72) 発明者 松村 道雄

兵庫県神戸市東灘区御影山手六丁目7番6号

(72) 発明者 堺 英樹

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦チタニウム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 赤塚 賢次 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光触媒用酸化チタン粉末

(57) 【要約】

【課題】 取扱い性に優れ、安価で且つ不純物が少なく、しかも光触媒活性の高い酸化チタン粉末を提供すること。

【解決手段】 凝集粒子の平均粒径が0.1~10 μ m、一次粒子の平均粒子径が10~1000nm、BET比表面積が0.5~50m²/g及びルチル化率が10~100%である光触媒用酸化チタン粉末。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 凝集粒子の平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒子径が $10 \sim 1000 \text{nm}$ 、BET比表面積が $0.5 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ 及びルチル化率が $10 \sim 100\%$ であることを特徴とする光触媒用酸化チタン粉末。

【請求項2】 前記酸化チタン粉末中に不純物成分として含まれるFe、Al、Si及びNaが各々10ppm以下であり、且つClが200ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の光触媒用酸化チタン粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の粒子特性を有し、高い光触媒活性を有する光触媒用酸化チタン粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンにそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、酸化チタンが励起されて伝導帯に電子を生じ、価電帯に正孔を生じる。この光による励起によって生じた電子は強い還元力を持ち、一方正孔は強い酸化力を持つ。近年、これらの酸化あるいは還元力を利用した光触媒反応が注目され、酸化チタン光触媒の用途開発が盛んに行われ、多数の事例が報告されている。これら酸化チタン光触媒の用途は非常に多岐にわたっており、例えば水の分解による水素の発生、排ガス処理、空気清浄、防臭、殺菌、抗菌、水処理、照明機器等の汚れ防止等々、数多くの用途がある。

【0003】従来、光触媒として使用されている酸化チタンの多くは、光触媒活性の高いアナターゼ型酸化チタンである。該アナターゼ型酸化チタンを製造する方法としては、(1)硫酸チタンル、硫酸チタンなどの含チタン溶液を加水分解させる方法、(2)チタンアルコキシドなどの有機チタン化合物を加水分解させる方法、(3)四塩化チタンなどのハロゲン化チタン水溶液を中和又は加水分解させる方法、などが挙げられ、アナターゼ型酸化チタンはこれら加水分解により生成した沈殿物を焼成することにより得られる。これらの方法は湿式法といわれる方法であり、該湿式法で得られるアナターゼ型酸化チタン粉末は不純物が多く、また、光触媒用としては一次粒子で数nm～数10nm程度の超微粒子状のものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の光触媒用アナターゼ型酸化チタン粉末は、超微粒子状のため、粉体自身の取扱いが非常に困難となる。例えば、アナターゼ型酸化チタン粉末を基材にコーティングし光触媒として使用する場合や、塗料に分散させて使用する場合など、酸化チタンを溶剤に懸濁させる必要があるが、超微粒子のため粒子どうしの凝集が起こり易く、分散性が非常に悪いという問題がある。また、従来のアナ

ターゼ型酸化チタンは、特に排ガス処理、空気清浄、防臭、殺菌、抗菌、水処理等の酸化作用を促進する光触媒作用の効果が認められているが、水の分解あるいは有機合成反応用としては必ずしもその活性が十分ではない。また、アナターゼ型酸化チタン粉末よりも不純物が少なく、超微粒子となり難いルチル型酸化チタン粉末を光触媒に使用する試みもあるが、光触媒活性が低く、実際上はほとんど使用されていないのが現状である。

【0005】従って、本発明の目的は、上記のような従来の光触媒用酸化チタンに残された問題を解決し、取扱い性に優れ、安価で且つ不純物が少なく、しかも光触媒活性の高い酸化チタン粉末を提供するところにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、一次粒子または一次粒子が凝集した粒子の粒径が比較的大きく、且つ比表面積の小さいルチル型の結晶を多く含む高純度の酸化チタン粉末がこれまでの認識とは異なって、意外にも優れた光触媒活性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、凝集粒子の平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒子径が $10 \sim 1000 \text{nm}$ 、BET比表面積が $0.5 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ 及びルチル化率が $10 \sim 100\%$ である光触媒用酸化チタン粉末を提供することにある。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の光触媒用酸化チタン粉末の凝集粒子の平均粒径は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。凝集粒子は一次粒子の集合体であり、その凝集粒子の平均粒径の測定は、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.28重量%の水溶液350mlに20mgの酸化チタン粉末を添加し、懸濁分散させた懸濁液中の凝集粒子をレーザー光散乱法粒度測定機を用いて測定することにより行われる。当該光触媒用酸化チタン粉末の凝集粒子の平均粒径をかかる範囲とすることにより、特に、水の酸化反応及びアルコールの酸化反応において、光触媒活性が高まる。

【0009】本発明の光触媒用酸化チタン粉末の一次粒子の平均粒子径は、 $10 \sim 1000 \text{nm}$ 、好ましくは $100 \sim 800 \text{nm}$ である。この一次粒子の平均粒子径の測定方法としては、特に制限されないが、例えば、X線回折法、BET法あるいは電子顕微鏡を用いた公知の粒子径算出方法が挙げられる。

【0010】本発明の光触媒用酸化チタン粉末のBET比表面積は、 $0.5 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $1 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは、 $1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ である。このBET比表面積の範囲は、従来のアナターゼ型酸化チタンに比べて小さいにもかかわらず、該光触媒用酸化チタン粉末は極めて高い光触媒活性を発現する。

【0011】また、本発明の光触媒用酸化チタン粉末のルチル化率は、10～100%、好ましくは、50～99.5%、特に好ましくは70～99.5%である。特に、水の酸化反応及びアルコールの酸化反応においては、ルチル化率が70～99.5%の高いルチル化率を有し、且つ前記の粒子特性を有するルチル型酸化チタン粉末が高い光触媒活性を発現する点で好ましい。本発明の酸化チタン粉末はルチル化率100%を除いて、ルチル型結晶構造中に、アナターゼ型結晶構造又はアモルファス構造のものが混在していてもよい。

【0012】ルチル化率の測定方法は、ASTM D3720-84の方法に従いX線回折測定を行い、ルチル型結晶酸化チタンの最強干渉線（面指数110）のピーク面積（ I_r ）と、アナターゼ型結晶酸化チタンの最強干渉線（面指数101）のピーク面積（ I_a ）を求め、次式により算出して求められる。

$$\text{ルチル化率（重量％）} = 100 - 100 / (1 + 1.2 \times I_r / I_a)$$

また、前記ピーク面積（ I_r ）及びピーク面積（ I_a ）

は、X線回折スペクトルの該当干渉線におけるベースラインから突出した部分の面積をいい、その算出方法は公知の方法で行えばよく、例えば、コンピュータ計算、近似三角形化などの手法により求められる。

【0013】本発明の光触媒用酸化チタン粉末は、不純物の少ない、高純度のものが好ましく、例えば、酸化チタン粉末中に不純物として含まれるFe、Al、Si及びNaが各々10ppm以下であり、且つClが200ppm以下であることが、より高い光触媒活性を発現させるために好ましい。なお、該酸化チタン粉末中の含有Clは、100ppm以下であることが好ましい。また、本発明の光触媒用酸化チタン粉末は、ルチル化率の低い、例えばルチル化率10%未満のアナターゼ型酸化チタン粉末が配合されていてもよい。

【0014】本発明の光触媒用酸化チタン粉末の上記粒度特性値などの好ましい範囲及び特に好ましい範囲の組合せを下記に示す。

【0015】

| | 好ましい範囲 | 特に好ましい範囲 |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|
| 凝集粒子の平均粒径 | (a) 0.5～10 μm | (b) 1～5 μm |
| 一次粒子の平均粒径 | (c) 100～800nm | — |
| BET比表面積 | (d) 1～30 m^2/g | (e) 1～10 m^2/g |
| ルチル化率 | (f) 50～99.5% | (g) 70～99.5% |

【0016】すなわち、本発明の光触媒用酸化チタン粉末としては、(a)、(c)、(d)及び(f)の組合せ、(a)、(c)、(d)及び(g)の組合せ、

(a)、(c)、(e)及び(f)の組合せ、(a)、(c)、(e)及び(g)の組合せ、(b)、(c)、(d)及び(f)の組合せ、(b)、(c)、(d)及び(g)の組合せ、(b)、(c)、(e)及び(f)の組合せ、(b)、(c)、(e)及び(g)の組合せが好ましい。

【0017】本発明の光触媒用酸化チタン粉末を製造する方法としては、特に制限されず、公知の種々の方法を用いることができ、例えば、(1)硫酸チタニル、硫酸チタンなどの含チタン溶液を加水分解させる方法、

(2)チタンアルコキシドなどの有機チタン化合物を加水分解させる方法、(3)三塩化チタンあるいは四塩化チタンなどのハロゲン化チタン水溶液を中和又は加水分解させる方法、(4)四塩化チタンを気相中で酸素と接触させ酸化させる気相法、あるいは(5)燃焼して水を生成する水素ガスなどの可燃性ガスと酸素を燃焼バーナーに供給して火炎を形成し、この中に四塩化チタンを導入する火炎加水分解法などの方法が挙げられ、このうち、(4)の気相法あるいは(5)の火炎加水分解法の乾式法が低コストで、しかも所望の粒子特性を有する酸

化チタン粉末が得られる点で好ましい。

【0018】前記(4)の気相法について、具体的に説明する。まず、液状の四塩化チタンを予め加熱し、気化させ反応炉に導入する。次に、四塩化チタンの導入と同時に、酸素ガスを反応炉に導入し、酸化反応を行う。酸化反応温度としては500～1200℃、好ましくは600～1100℃である。また、酸化反応の際、反応炉中に、四塩化チタン及び酸素ガスと共に水素ガスあるいは水蒸気を供給することが、ルチル化率を制御できる点で好ましい。該酸化反応により酸化チタン粉末を生成させ、その後、酸化チタン粉末を冷却する。冷却方法としては、通常、冷却ジャケットを具備した冷却槽などが用いられ、窒素ガス等の不活性ガスを生成酸化チタン粉末と接触させながら冷却する方法が挙げられる。その後、冷却された酸化チタン粉末を捕集し、酸化チタン粉末中に残留する塩素ガスを加熱処理により除去し、酸化チタン粉末を得ることができる。該加熱処理により、不純物が除去されると共に粒度が調整される。前記加熱処理としては、真空加熱処理、空気あるいは窒素ガス雰囲気中での加熱処理又はスチーム処理等が挙げられる。また、必要に応じて、生成酸化チタンを分級処理してもよい。

【0019】本発明の光触媒用酸化チタン粉末が使用される反応系としては、特に制限されないが、従来、アナ

ターゼ型酸化チタン粉末が使用されていた排ガス処理、空気清浄、防臭、抗菌、殺菌、抗菌、水処理、照明機器等の汚れ防止、酸化反応による有害物の分解作用を利用した光触媒として用いることもできるが、水の分解反応及びアルコールの酸化反応、種々の有機合成の中間原料又は各種誘導体の製造等の有機合成反応に特に有用であり、とりわけ本発明の光触媒用酸化チタン粉末によって処理しようとする有害物質が、低濃度である溶液反応又は気相反応、あるいは酸化分解処理において、酸素を電子受容体とする場合の酸素濃度が、低濃度である反応が好ましい。さらに、本発明の光触媒用酸化チタン粉末は、水の分解反応及びアルコールの酸化反応において、特に高い光触媒活性を示す。

【0020】本発明における、ルチル化率の高いルチル型酸化チタン粉末は、一次粒子及び一次粒子が凝集した粒子の平均粒径が比較的大きく、比表面積も小さいため、従来では光触媒活性が低いとされてきた。それにも拘らず、極めて高い光触媒活性を発現する理由について

は、明らかではないが、このような粉末では、一次粒子の光吸収で生じた電子・正孔が粒界を經由して他の粒子表面で化学反応を起こすためと考えられる。従って、低濃度の化学種の反応及び光照射強度が強い反応において特に有効である。

【0021】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。また、実施例及び比較例で用いる酸化チタン粉末粒子の平均粒径、X線回折測定方法、不純物の定量などは以下に示す方法により行った。

【0022】（酸化チタン粉末の粒子径の測定）凝集粒子の平均粒径はレーザ光散乱法粒度測定機LA700（堀場製作所製）を用いて測定した。また、一次粒子の平均粒子径はBET法により求めた。

【0023】（X線回折測定条件）

【0024】

| | |
|---------|--------------------|
| 回折装置 | RAD-1C（株式会社リガク製） |
| X線管球 | Cu |
| 管電圧・管電流 | 40kV、30mA |
| スリット | DS-SS：1度、RS：0.15mm |
| モノクロメータ | グラファイト |
| 測定間隔 | 0.002度 |
| 計数方法 | 定時計数法 |

【0025】また、ルチル化率は、前述の如く、ASTM D 3720-84に従いX線回折パターンにおける、ルチル型結晶酸化チタンの最強干渉線（面指数110）のピーク面積（ I_r ）と、アナターゼ型結晶酸化チタンの最強干渉線（面指数101）のピーク面積（ I_a ）を求め前述の算出式より求めた。

【0026】（不純物の定量）酸化チタン粉末中のFe、Al、Si及びNa分を原子吸光法により定量分析した。また、塩素分は吸光光度法により測定した。

【0027】実施例1

気相法により得られた表1に示す物性を有する酸化チタ

ン粉末A0.2gと、3.8容量%の2-プロパノール水溶液26mlをバイレックス製の内部照射型反応管中に入れ、攪拌した。次いで、大気中で500Wの高圧水銀ランプ（光強度ステンレスメッシュにより1/20に減光）を点灯し、反応溶液中に酸素ガスを10ml/分で通気しながら光触媒作用による2-プロパノールの酸化反応を行った。30分後、生成したアセトンの量を定量した。その結果、生成アセトン量は40μmolであった。

【0028】

【表1】

| 酸化チタン粉末A | |
|---------------|----------------------|
| 凝集粒子の平均粒径 | 1.7μm |
| 一次粒子の平均粒子径 | 560nm |
| 比表面積 | 2.0m ² /g |
| ルチル化率 | 94% |
| Fe、Al、Si及びNa分 | 各々10ppm以下 |
| 塩素分 | 80ppm |

【0029】比較例1

市販の表2に示す物性を有するアナターゼ型酸化チタン

粉末Bを用いた以外は、実施例1と同様の方法で行った。その結果、生成アセトン量は9μmolであった。

【0030】

【表2】

| 酸化チタン粉末B | |
|---------------|--------------------------|
| 凝集粒子の平均粒径 | 0.5 μm |
| 一次粒子の平均粒子径 | 160nm |
| 比表面積 | 21 m^2/g |
| ルチル化率 | 8.0% |
| Fe、Al、Si及びNa分 | 50ppm |

【0031】

【発明の効果】本発明の光触媒用酸化チタン粉末は、凝集粒子（二次粒子）が比較的大きいため、取扱い性に優

れ、安価で且つ不純物が少なく高い光触媒活性を示す。また、水の酸化分解及びアルコールの酸化分解において、特に高い光触媒活性を示す。